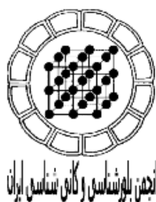
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی ام، شمارۀ سوم، پاییز ۱۴۰۱، از صفحۀ ۵۳۵ تا ۵۴۲



[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.11.9]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.535]

اثر دما بر سنتز سبز نانوذرات اکسید کبالت به روش سل- ژل و بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها

سیده فاطمه میرسالاری، الهام طحان پسر*، هاله ثنایی شعار

گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۲۳، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱/۲۰)

چکیده: با توجه به ویژگی‌های بی مانند نانوذرات اکسید کبالت، علاقه روزافزونی به سنتز و کاربردهای آنها وجود دارد. شیوه‌های فعلی در نانوفناوری بر گسترش یک روش جدید برای سنتز نانوذرات برپایه روش‌های زیستی و با استفاده از عصاره‌های گیاهی، لیزاب، اسانس‌ها، قارچها یا باکتری‌ها متمرکز است که می‌توانند استفاده از مواد خطرناک را کمینه کنند. در این پژوهش، نانوذرات اکسید کبالت به روش ساده سبز و سازگار با محیط زیست و با استفاده از لیزاب به‌دانه به عنوان عامل کاهش دهنده و تثبیت کننده و نیترات کبالت ۶ آبه به عنوان پیش‌ساز کبالت در دماهای مختلف ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد شنتز شدند. نانوذرات تهیه شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، طیف سنجی مرئی- فرابنفش (UV-Vis) و با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) بررسی شدند. نتایج XRD تشکیل نانوذرات اکسید کبالت فاز مکعبی با متوسط اندازه ذرات ۳۱ تا ۶۳ نانومتر را نشان دادند که با افزایش دمای تکلیس، اندازه نانو ذرات افزایش یافت. طیف‌هایFTIR نوار جذب قوی مربوط به ارتعاش کششی پیوند Co^{3+}-O و Co^{2+}-O را نشان داده و تشکیل ساختارCo_3O_4 را در همه نمونه ها تایید کردند. براساس نتایج طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش نمونه ها، انرژی گاف نواری نانوذرات در گستره ۳٫۶۴ تا ۳٫۹۳ الکترون ولت است. با استفاده از تصاویر FESEM دیده شد که نانوذرات ریخت نزدیک به کروی شکل دارند.

واژه‌های کلیدی: *لیزاب به دانه؛ نانوذرات اکسید کبالت؛ سنتز سبز؛ سل-ژل؛ دمای تکلیس.*

مقدمه

اکسید کبالت از خانواده اکسید فلزهای واسط بوده و بصورت جامد سیاه رنگ در دسترس است. پایدارترین فاز از اکسیدکبالت، فاز اسپینل Co_3O_4 است که در این ساختار یون-های Co^{2+} در جایگاه‌های چاروجهی و یون‌های Co^{3+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی قرار دارند [۱]. در سال‌های اخیر، مواد نانوساختار به دلیل ویژگی‌های جالب و بی‌مانندشان در مقایسه با حالت حجیم آنها مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. از نانومواد مختلف، اکسیدهای فلزی به دلیل داشتن ویژگی‌های جذاب نوری، مغناطیسی، الکتریکی و کاتالیزوری همراه با کیفیت‌های عمومی چون پایداری گرمایی و ویژگی‌های شیمیایی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۲]. در این میان، اکسید کبالت به دلیل بالا بودن پایداری شیمیایی در گستره دمایی گسترده و همچنین پایداری مکانیکی بالای آن، به عنوان یک ماده مناسب برای کاربردهای مختلف چون کاتالیزور [۳]، دستگاه‌های الکترورنگی [۴]، الکترود برای ذخیره انرژی [۵]، حسگرهای گاز، باتری‌های لیتیوم یونی، جاذب‌های انتخابی خورشیدی [۶] و همچنین به عنوان رنگدانه سرامیکی سیاه معرفی می‌شود [۷]. برای سنتز نانوذرات از روش‌های شیمیایی و فیزیکی مختلفی استفاده می-شود که اغلب هزینه بر و برای محیط زیست زیان آور هستند. بنابراین سنتز زیستی یا سنتز سبز نانوذرات به عنوان یک

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۹۱۲۹۵۰۶۰۱، پست الکترونیکی: Etahanpesar@iauahvaz.ac.ir

جایگزین موثر و دوستدار محیط زیست به جای روش‌های شیمیایی و فیزیکی پیشنهاد شده است. گیاهان ترکیب‌های طبیعی فراوان چون آلکالوئیدها، فلاونوئیدها، پلی ساکاریدها، ساپونین‌ها، استروئیدها و تانن‌ها دارند [۹،۸]، این فراورده‌های طبیعی برآمده از بخش‌های مختلف گیاه از جمله برگ‌ها، ساقه‌ها، ریشه‌ها، شاخه‌ها، گل‌ها، میوه‌ها و دانه‌ها هستند. یکی از این ترکیب‌ها که از برخی گیاهان استخراج می‌شود لیزاب[1] است. لیزاب‌ها در واقع هیدروکلوئیدهای گیاهی هستند که در تماس با آب تولید ماده‌ای لزج و ژلاتین مانند می‌کنند که مخلوطی از قندها (پلی ساکارید) و اسیدهای اورونیک است [۱۰]. لیزاب‌ها پلی ساکاریدهای طبیعی و پلیمری با وزن مولکولی متوسط ۱۰ تا ۲۵۰ مونوساکارید بهم پیوسته و اغلب دارای یک یا دو مونوساکارید غالب هستند [۱۱]. که عصاره‌های گیاهی از آنجا دربردارنده متابولیت‌های ثانویه متفاوتی هستند، به عنوان عوامل کاهنده و پایدارکننده‌ی واکنش برای تولید نانوذرات بکار می‌روند. این روش به تازگی به عنوان یک روش جایگزین، کارآمد، ارزان و بی خطر برای تولید نانوذرات با مشخصه‌های ویژه استفاده شده است [۱۲]. نانوذرات فلزی با استفاده از ترکیب‌های پلی ساکاریدی طبیعی چون لیزاب دانه چیا [۱۴،۱۳] و گیاه بامیه [۱۶،۱۵]، صمغ تارا و عربی [۱۸،۱۷] و نشاسته [۱۹-۲۱] سنتز شده‌اند. همچنین سنتز نانو ذرات اکسید نیکل و اکسید نیکل آلاییده با نقره با استفاده از لیزاب به دانه گزارش شده است [۲۳،۲۲]. نانوذرات اکسید کبالت (Co_3O_4-NPs) با روش‌های مختلف از جمله تجزیه گرمایی، روش شیمیایی مرطوب، رسوب الکتروشیمیایی و سل-ژل سنتز شده‌اند [۲۴ - ۲۶]. ما در ادامه پژوهش‌های پیشین [۲۸،۲۷]، در این کار نانوذرات Co_3O_4 را برای نخستین بار با استفاده از لیزاب به دانه و به روش سل –ژل سنتز کرده و ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری آن‌ها را بررسی کرده‌ایم.

روش بررسی

مواد استفاده شده

در این پژوهش برای تهیه نمونه‌ها از نیترات کبالت (II) شش آب ($Co(NO_3)_2.6H_2O$, 99.9%.) و ااتانول ۹۶٪ تهیه شده از نماینـــــدگی شرکت مرک آلمان استفاده شد. برای تهیه لیزاب، مقداری به دانه خشک از عطاری خریداری شد.

1- Mucilage

تهیه لیزاب به دانه

مقدار یک گرم به دانه با آب مقطر دوبار تقطیر به حجم ۲۰۰ میلی لیتر رسانده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در یک محل ثابت قرار داده شد [۲۲]. سپس برای جداسازی لیزاب تولید شده از دانه‌های به، از ظرف آبکش استریل فلزی با منافذ میلیمتری استفاده شد و سرانجام برای خالص‌سازی بهتر از کاغذ صافی واتمن عبورداده شد.

سنتز نانو ذرات اکسید کبالت با استفاده از لیزاب به دانه

به ۵۰mL لیزاب به دانه و ۵ گرم نیترات کبالت ۶ آبه به آرامی و با همزدن اضافه شد. محلول سل صورتی رنگ به دست آمده در حمام روغن با دمای ۸۰ °C برای ۳ ساعت قرار داده شد تا آب آن تبخیر شده و ژل قرمز رنگ به دست آمد. در مرحله بعد، این ژل در کوره ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید و سپس در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد تکلیس شد. فراورده پایانی پودر نرم سیاه رنگی بود که پس از انجام آزمایش های شناسایی به عنوان نانو ذرات اکسید کبالت (Co_3O_4) مشخص شدند.

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای بررسی تشکیل نانوذرات اکسید کبالت از دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) مدل Bruker D8 Advanced با تابش CuKα (طول موج λ= ۱٫۵۴۰۶ Å) استفاده شد . پراش‌سنجی در گستره 2θ برابر با ۸۰-۱۵ درجه و با سرعت روبـــش 5 deg/min انجام شد. ساختار شیمیایی نانوذرات با طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل Vector 22 Bruker و در گستره عدد موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} بررسی شد. ویژگی‌های نوری نمونه‌های تهیه شده با طیف‌سنج مرئی- فرابنفش (UV-Vis) مدل 06484 بررسی گردید. به منظور بررسی سطح نانو ذرات و بدست آوردن اطلاعات ریخت شناسی و اندازه آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) استفاده شـد.

بحث و بررسی

تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

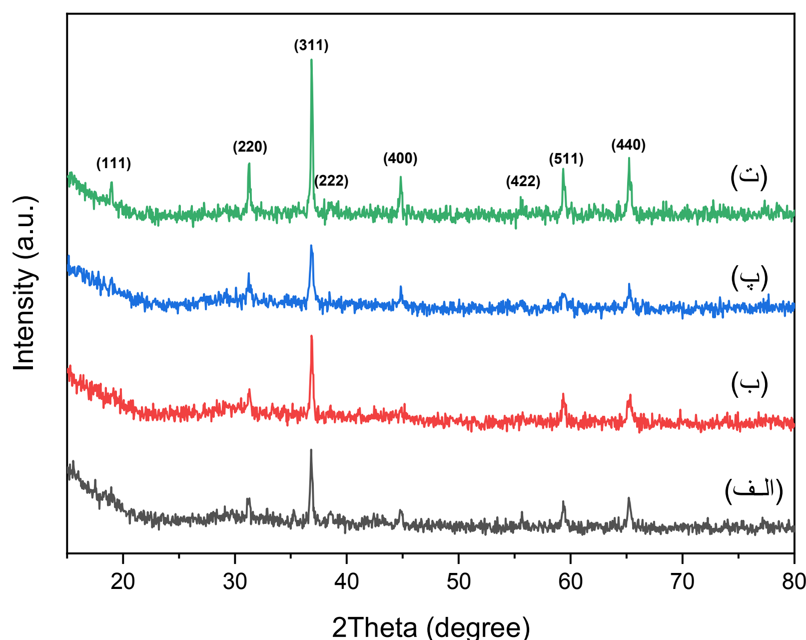
شکل ۱ الگوی پراش پرتوایکس نمونه ای سنتز شده در دمای پخت ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می-دهد. براین اساس، همه نمونه‌های Co_3O_4 سنتز شده ساختار بلوری مکعبی اسپینل تک فاز و خالص دارند. در الگوی‌های پراش پرتو ایکس، هشت قله اصلی همه نمونه‌ها به ترتیب

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.11.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.535]

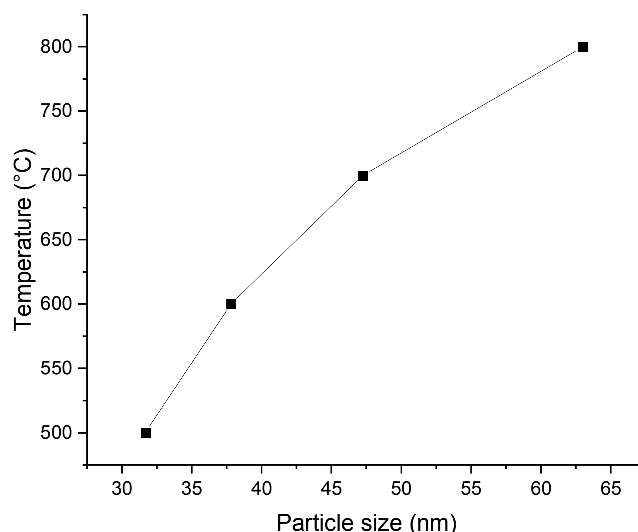
مربوط به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است که با کارت استاندارد ۱۴۶۷-JCPDS-۰۰-۰۴۲ همخوانی دارند و فاز Co_3O_4 را تایید می‌کند. میانگین اندازه ذرات براساس داده‌های الگوهای XRD و با رابطه دبای - شرر به طور تقریبی محاسبه شد:

$$D=0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (۱)$$

در این رابطه، D اندازه متوسط ذره، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای قله در نیمه ارتفاع بیشینه آن (FWHM) و θ زاویه براگ است [۲۹]. بر این اساس، میانگین اندازه ذرات در گستره ۳۱ تا ۶۳ نانومتر بدست آمد. منحنی تغییرات میانگین اندازه ذرات برحسب دمای پخت در شکل ۲ آمده است. دیده می‌شود که افزایش دمای تکلیس منجر به افزایش شدت قله‌ها و کاهش پهنای آنها شده است که افزایش شدت قله‌ها نشان دهنده افزایش درجه بلورینگی نانوذرات است، در حالی که کاهش پهنای آنها بیانگر افزایش اندازه ذرات بلوری است که می‌تواند ناشی از پیوستن ذرات و رشد آنها در دماهای بالا باشد [۱۸].



شکل ۱ طیف XRD نانو ذرات اکسید کبالت تهیه شده به کمک لیزاب به دانه در دماهای الف) ۵۰۰، ب) ۶۰۰، پ) ۷۰۰ و ت) ۸۰۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۲ تغییرات میانگین اندازه ذرات با دمای تکلیس.

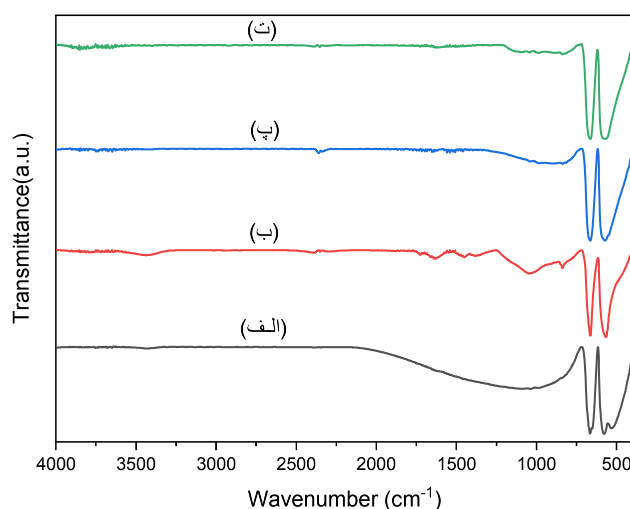
تحلیل طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

طیف‌های فروسرخ نانو ذرات اکسید کبالت تهیه شده در چهار دمای متفاوت برای بررسی ساختار شیمیایی و نوع پیوندها در شکل ۳ نشان داده شده است. نوار جذب شدید در حدود cm^{-1} ۵۶۶ -۵۷۲ مربوط به ارتعاش کششی پیوند Co^{3+}-O در حفره هشتوجهی و نوار جذبی در cm^{-1} ۶۶۳-۶۶۴ مربوط به ارتعاش کششی Co^{2+}-O در حفره چاروجهی شبکه اسپینلی هستند و تشکیل ساختار Co_3O_4 را در همه نمونه‌ها تایید می‌کنند [۲۸]. قله پهن در گستره ۸۲۰ تا cm^{-1} ۱۰۰۰ مربوط به مد ارتعاشی ترکیب‌های ساکاریدی باقی مانده در سطح نانوذرات سنتز شده است و همچنین قله ضعیف در گستره ۱۰۰۰ تا cm^{-1} ۱۳۰۰ به ارتعاش کششی C-O-H نسبت داده می‌شود که با افزایش دمای تکلیس از سطح نانو ذرات خارج شده و شدت آن کاهش یافته است [۳۰].

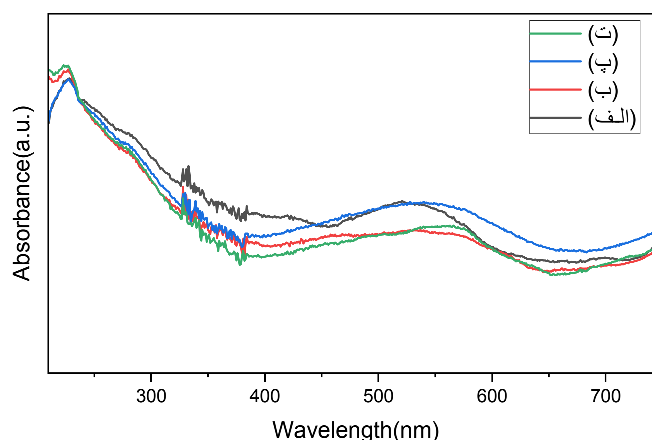
ویژگی‌های نوری نانو ذرات اکسید کبالت سنتز شده

طیف‌های جذبی نانوذرات اکسید کبالت سنتز شده با لیزاب به دانه در دماهای ۵۰۰،۶۰۰ ، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، دو قله پهن در گستره‌های طول موج ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر و ۵۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر برای همه نمونه‌ها وجود دارد که آنها را می‌توان به انتقال الکترون از لیگاند به فلز مرکزی (LMCT) نسبت داد؛ نخستین قله مربوط به انتقال الکترون از O^{-2} به Co^{2+} و دومین قله مربوط به انتقال الکترون از O^{-2} به Co^{3+} است [۳۱]. برای بدست آوردن انرژی گاف نواری (Eg) نانوذرات، از داده‌های طیف UV-Vis و رابطه زیر استفاده شد:

$$(\alpha h\upsilon)^n = A\,(h\upsilon - Eg) \qquad (۲)$$



شکل ۳ طیف‌های FT-IR نانو ذرات اکسید کبالت تهیه شده به کمک لیزاب به دانه در دمای الف) ۵۰۰، ب) ۶۰۰، پ) ۷۰۰ و ت) ۸۰۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۴ طیف جذب UV-Vis نانو ذرات اکسید کبالت تهیه شده به کمک لیزاب به دانه در دمای الف) ۵۰۰، ب) ۶۰۰، پ) ۷۰۰ و ت) ۸۰۰ درجه سانتی گراد.

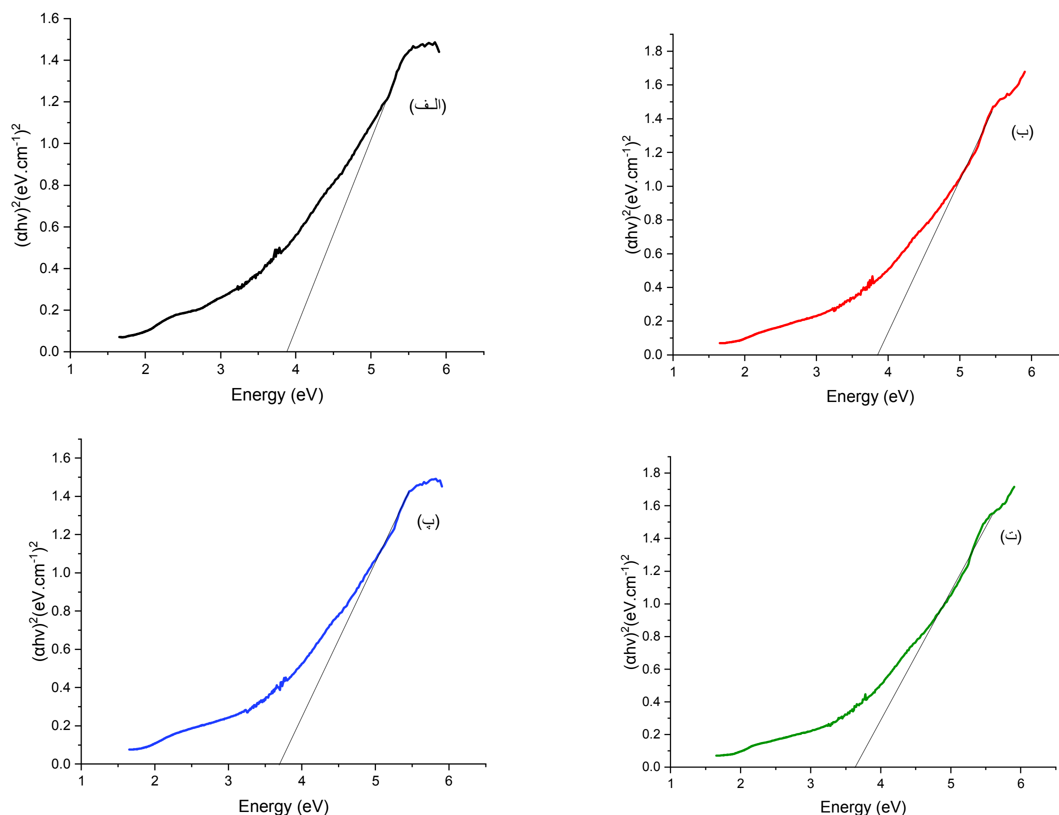
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.11.9]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.535]

در این رابطه، n و A مقادیر ثابت هستند که مقدار n برای نیمرسانا‌های با گاف نواری مستقیم برابر با ۲ است. α ضریب جذب، υ بسامد و h ثابت پلانک است. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ (نمودار تاؤک) رسم و مقدار گاف نواری از تقاطع خط مماس بر بخش خطی منحنی با محور افقی محاسبه شد (شکل ۵). مقادیر انرژی گاف نواری اکسید کبالت سنتز شده با لیزاب به دانه در چهار دمای مختلف در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، با افزایش دما و در نتیجه افزایش اندازه نانوذرات، لبه‌ی جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود و انرژی گاف نواری کاهش می‌یابد. در واقع، اثر ذرات اکسید کبالت در گستره کوانتومی جابجایی لبه-ی جذب به سمت انرژی‌های بالاتر با کاهش اندازه ذرات است، یعنی در نانوذرات گاف انرژی بزرگتر از حالت توده می‌شود [۳۲]. همچنین مقادیر انرژی گاف نواری نانوذرات Co_3O_4 سنتز شده در این پژوهش با گزارش‌های پیشین با میانگین اندازه ذرات ۴۰ تا ۱۰۰ همخوانی دارد [۲۸، ۳۳].

تصاویر FE-SEM

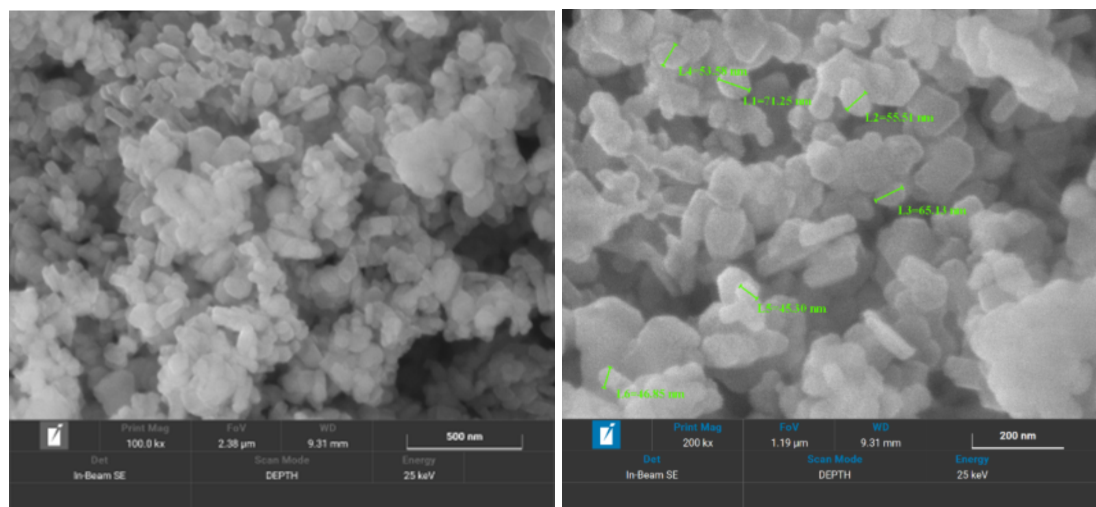
برای ریخت‌شناسی نمونه تهیه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد از تصویربرداری FE-SEM استفاده شد. در شکل۶ دیده می‌شود که ذرات در سطح نمونه، ریخت نزدیک به شکل کروی دارند و متوسط اندازه ذرات ۵۶٫۲۷ نانومتر است که با مقدار بدست آمده براساس طیف XRD نمونه با دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد همخوانی دارد. انباشت ذرات بدلیل دمای بالای تکلیس بکار رفته در سنتز این نمونه است [۱۸]



شکل ۵ نمودار تاؤک برای نانو ذرات اکسید کبالت تهیه شده به کمک لیزاب به دانه در دمای الف) ۵۰۰، ب) ۶۰۰، پ) ۷۰۰ و ت) ۸۰۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۱ مقدار طول موج بیشینه و انرژی گاف نواری برای نانو ذرات اکسید کبالت تهیه شده به کمک لیزاب به دانه در دمای تکلیس مختلف

ردیف	نمونه در دما تکلیس	طول موج بیشینه (nm) O2− to Co2+	طول موج بیشینه(nm) O2− to Co3+	انرژی گاف نواری
۱	٥٠٠°C	٢٢٣	٥٢١	۳/۹۳
۲	٦٠٠ °C	٢٢٥	٥٢٨	۳/۸۵
۳	٧٠٠ °C	٢٢٧	٥٣٩	۳/۷۱
٤	٨٠٠ °C	٢٢٨	٥٦٣	۳/٦٤



شکل ۶ تصاویر FESEM اکسید کبالت تهیه شده به کمک لیزاب به دانه در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (تصویر سمت راست با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر و تصویر سمت چپ با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر).

برداشت

در این پژوهش، نانو ذرات اکسید کبالت به روش سل-ژل و بااستفاده از لیزاب به دانه با دماهای تکلیس مختلف (۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) سنتز شدند. نتایج XRD نشان می‌دهند که افزایش دمای تکلیس موجب بهبود بلورینگی شده و متوسط اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد. طیف‌های FT-IR با نوار جذب شدید در cm^{-1} ۵۶۶ -۵۷۲ و cm^{-1} ۶۶۳-۶۶۴ تشکیل نانوذرات Co_3O_4 را در همه نمونه‌ها تایید می‌کنند. طیف جذب مرئی - فرابنفش نمونه‌ها مقدار انرژی گاف نواری نانوذرات را در گستره ۳٫۶۴-۳٫۹۳ الکترون ولت نشان داد. استفاده از یک الگوی پلی ساکاریدی باعث شد تا ذراتی با اندازه نانومتری (۳۱ تا ۶۳ نانومتر) سنتز شوند که با توجه به اینکه در این پژوهش از روش سبز استفاده شد پیشنهاد می‌شود که نانوذرات Co_3O_4 افزون علاوه بر به کارگیری به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی، در کاربردهای پزشکی و تهیه دارو ها نیز استفاده شوند.

قدردانی

از امکانات آزمایشگاهی ارائه شده توسط دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] Sharma J.K., Srivastava P., Singha G., Shaheer Akhtar M., Ameen S.," *Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles and their applications inthermal decomposition of ammonium perchlorate and dye-sensitizedsolar cells*". *Materials Science and Engineering B*193 (2015) 181-8.

[2] Sabouri Z., Fereydouni N., Akbari A., Hosseini H. A., Hashemzadeh A., Amiri M. S., Kazemi Oskuee R., Darroudi M.," *Plant-based synthesis of NiO nanoparticles using salvia macrosiphon Boiss extract and examination of their water treatment* ". *Rare Metals* 39 (2019) 1134-44.

[3] Pagar T., Ghotekar S., Pagar K., Pansambal S., Oza R.," *Review on Bio-Synthesized Co_3O_4 Nanoparticles using Plant Extracts and Their Diverse Applications*". *Journal Of Chemical Reviews* 1 (2019) 260-70.

[4] Salavati-Niasari M., Khansari A., Davar F.," *Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process*". *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 4937–4942.

[5] Lakra R., Kumar R., Nath Thatoi D., Sahoo P.K., Soam A.," *Synthesis and characterization of cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles*". *Materials Today: Proceedings 41* (2021) 269-271.

[6] Itteboina R., Sau T.K.," *Sol-gel synthesis and characterizations of morphologycontrolled Co3O4 particles*". *Materials Today: Proceedings* 9 (2019) 458–467.

[7] Salehi M., Abdoos R., Bahramian B.," *Nd- and Eu-Doped Cobalt Oxide Nanocrystals as Highly Efficient Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting*". *Journal of Applied Chemistry* 12 (2018) 100-116.

[8] PrisrinS.A., Priyanga M., Ponve K.M., Kaviarasan K., Kalidass S.," *Plant Mediated Approach for the Fabrication of Nano CuO–NiO Mixed Oxides Using Aqueous Extract of Mimusops*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.11.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.535]

properties". *Ceramics International* 47 (2021) 27167-27176.

[17] Eze F.N., Ovatlarnporn C., Jayeoye T.J., Nalinbenjapun S., Sripetthong S.," *One-pot biofabrication and characterization of Tara gum/Riceberry phenolics–silver nanogel: A cytocompatible and green nanoplatform with multifaceted biological applications*". *International Journal of Biological Macromolecules* 206 (2022) 521-533.

[18] Sabouri Z., Akbari A., Hosseini H. A., Khatami M., Darroudi M.," *Green-based bio-synthesis of nickel oxide nanoparticles in Arabic gum and examination of their cytotoxicity, photocatalytic and antibacterial effects*". *Green Chemistry Letters and Reviews* 14 (2021) 402-12.

[19] Engelbrekt C., Sørensen K.H., Zhang J., Welinder A.C., Jensen P.S., Ulstrup J.," *Green synthesis of gold nanoparticles with starch–glucose and application in bioelectrochemistry*". *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 7839–7847

[20] Elhosiny Ali H., Abdel-Aziz M.M., Aboraia A.M., Yahia I.S., Algarni H., Butova V., Soldatov A.V., KhairyY.," *Control the nanostructured growth of manganese oxide using starch: Electrical and optical analysis*". *Optik* 227 (2021) 165969.

[21] Yakout S.M., MostafaA.A.," *A novel green synthesis of silver nanoparticles using soluble starch and its antibacterial activity*". *Int J Clin Exp Med* 8 (2015) 3538–3544.

[22] Ghazal S., Akbari A., Hosseini H. A., Sabouri Z., Forouzanfar F., Khatami M., Darroudi M.," *Biosynthesis of silver□doped nickel oxide nanoparticles and evaluation of their photocatalytic and cytotoxicity properties*". *Applied Physics A* 126 (2020) 1-8.

[23] Ghazal S., Akbari A., Hosseini H. A., Sabouri Z., Forouzanfar F., Khatami M., Darroudi M.," *Sol-gel biosynthesis of nickel oxide nanoparticles using Cydonia oblonga extract and evaluation of their cytotoxicity and photocatalytic activities*". *Journal of Molecular Structure* 1217 (2020) 128378.

[24] Al-Qirby L.M., Radiman S., Siong C.W., Ali A.M.,"*Sonochemical synthesis and characterization of* Co_3O_4 *nanocrystals in the presence of the ionic liquid [EMIM][*BF_4*]*". *Ultrasonics Sonochemistry* 38 (2017) 640–51.

[25] Meenatchi B., Sathiya Lakshmi V., Manikandan A., Renuga V., Sharmila A., Nandhine Deve K.R.,"*Protic ionic liquid assisted Elengi Leaf: Green Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity Studies*". *Journal of Cluster Science* 33 (2022) 765–772.

[9] Bibi I., Nazar N., Iqbal M., Kamal S., Nawaz H., Nouren S., Safa f Y., Jilani K., Sultan g M., Ata g S., Rehman h F., AbbasM.," *Green and eco-friendly synthesis of cobalt-oxide nanoparticle: Characterization and photo-catalytic activity*". *Advanced Powder Technology* 28 (2017) 2035-43.

[10] Dinesh Choudhary P., Ashok Pawar H.," *Recently Investigated Natural Gums and Mucilages as Pharmaceutical Excipients: An Overview*". *Journal of Pharmaceutics* 2014 (2014) 1-9.

[11] Mohammadi M., Faraji M., Fadavi G., Salami M.," *Study on components and mucilage extracted from mix of leaves and stems of mallow (Malva neglecta)*". *Journal of food science and technology* 13 (2016) 1-7.

[12] Sabouri Z., Akbari A., Hosseini H. A., Hashemzadeh A., Darroudi M.," *Eco-Friendly Biosynthesis of Nickel Oxide Nanoparticles Mediated by Okra Plant Extract and Investigation of Their Photocatalytic, Magnetic, Cytotoxicity, and Antibacterial Properties*". *Journal of Cluster Science* 30 (2019) 1425-34.

[13] Hernandez-Morales L., Espinoza-Gomez H., Flores-Lopez L.Z., Sotelo-Barrera E.L., Nunez-Rivera A., Cadena-Nava R.D., Alonso-Nunez G., Espinoza K.A.," *Study of the green synthesis of silver nanoparticles using a natural extract of dark or white Salvia hispanica L. seeds and their antibacterial application*". *Applied Surface Science* 489 (2019) 952–961

[14] Sabouri Z., Rangrazi A., Amiri M.S., Khatami M., Darroudi M.," *Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using Salvia hispanica L. (chia) seeds extract and studies of their photocatalytic activity and cytotoxicity effects*". *Bioprocess and Biosystems Engineering* 44 (2021) 2407–2415.

[15] Kombaiah K., Judith Vijaya J., John Kennedy L., Bououdina M., Jothi Ramalingam R., Al-Lohedan H.A.," *Okra extract-assisted green synthesis of CoFe2O4 nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties*". *Materials Chemistry and Physics* 204 (2018) 410-19.

[16] Ghazal S., Khandannasab N., Hosseini H. A., Sabouri Z., Rangrazi A., Darroudi M.," *Green synthesis of copper-doped nickel oxide nanoparticles using okra plant extract for the evaluation of their cytotoxicity and photocatalytic*

synthesis and characterization of ferromagnetic cobalt oxide nanocatalyst". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 27 (2017) 446–54.

[26] Lingna S., Huifeng L., Ling R., Changwen H.,"*Synthesis of Co_3O_4 nanostructures using a solvothermal approach*". *Solid-State Sciences* 11 (2009) 108-12.

[27] Tahanpesar E., Tavakkoli H., Hadikhani S.," *Facile Sol-Gel Synthesis of Co_3O_4 Nanoparticles – An Efficient and Recyclable Catalyst for the Synthesis of 1,2-Disubstituted Benzimidazoles Under Solvent-Free Conditions* ". *Russian Journal of Organic Chemistry* 55 (2019) 1217–1222.

[28] Darband M., Tahanpesar E., Badri R., Sanaeishoar H.," *Green Synthesis of Cobalt Oxide Nanostructures: Morphology, Optical and Magnetic Characterization*". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 66 (2021) 2068-2076.

[29] Farasat M., Golzan S.M., Hassanzadeh A.," *Preparation of silver nanoparticles on sol-gel base and study of their physical and morphological properties*". *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 19 (2011) 47–50.

[30] VayaD., Meena., Das B.K.," *Green Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles by a Starch-Assisted Method*". *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 8 (2018) 1-11.

[31] Dehno Khalaji A.," *Synthesis, Characterization and Optical Properties of Co_3O_4 Nanoparticles*". *Asian Journal of Nanoscience and Materials* 2 (2019) 186-90.

[32] Chen Q.Y., Haq S.U., Xing Z.H., Wang Y.H.," *Temperature effect on green-synthesized Co_3O_4 nanoparticle as photocatalyst for overall water splitting*". *Journal of Photonics for Energy* 10 (2020) 42006–8.

[33] K. Agilandeswari K., Rubankumar.," *Synthesis, Characterization, Optical, and Magnetic Properties of Co_3O_4 Nanoparticles by Quick Precipitation* ". *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 46 (2016) 502–506.